

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11273734
PUBLICATION DATE : 08-10-99

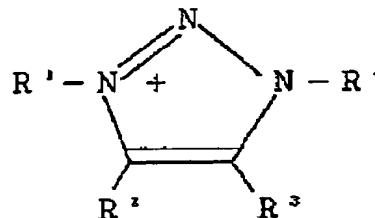
APPLICATION DATE : 23-03-98
APPLICATION NUMBER : 10095499

APPLICANT : SANYO CHEM IND LTD;

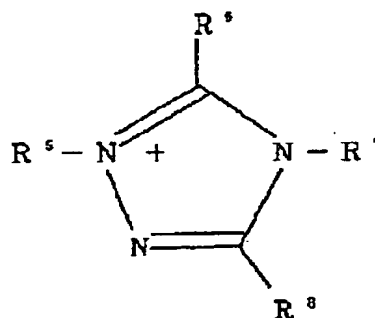
INVENTOR : NAKANO TOMOHARU;

INT.CL. : H01M 10/40 C09K 21/10 H01G 9/038
H01M 6/16

TITLE : FLAME RESISTANT NONAQUEOUS
ELECTROLYTIC SOLUTION AND
SECONDARY BATTERY USING IT



I



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution having flame resistance without impairing battery characteristics such as charge/discharge efficiency and energy density, by causing it to contain a compound having an electrolyte (A), a nonaqueous solvent (B), and triazolium cations (C).

SOLUTION: The constituent C is expressed by an expression I (R¹, R⁴: 1-4C alkyl group a phenyl group, or a benzyl group; R², R⁷: hydrogen atoms or the same as the description of R¹) or an expression II (R⁵, R⁷: the same as the description of R¹; R⁶, R⁸: a hydrogen atom or the same as the R¹). The content of the constituent C in a nonaqueous electrolytic solution is 10 to 99 wt.%, and anions of boric acid tetrafluoride, phosphoric acid hexafluoride, bis-trifluoromethane sulfonyl imide, and tris-trifluoromethane sulfonyl methide are preferable as anions of the constituent C. A lithium salt with the anions of the constituent C is suitable for the constituent A while a cyclic and/or chain ester carbonate for the constituent B. Preferably, a negative-electrode active material is of lithium or lithium ions, while a positive-electrode active material is of a composite oxide of lithium and one or more kinds of transition metals.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273734

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

C 0 9 K 21/10

C 0 9 K 21/10

H 0 1 G 9/038

H 0 1 M 6/16

A

H 0 1 M 6/16

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-95499

(22) 出願日

平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 中野 智治

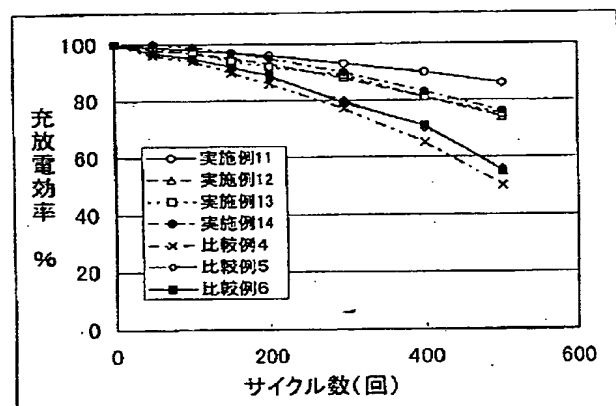
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 難燃性非水電解液およびそれを用いた難燃性非水電解液二次電池を提供する。

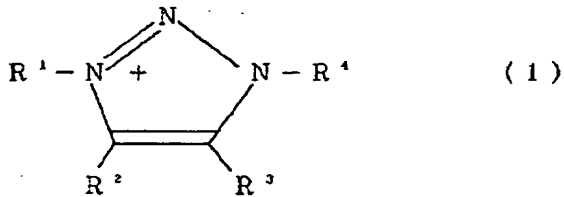
【解決手段】 電解質と非水溶剤からなる二次電池用非水電解液において、さらに、難燃剤としてトリアゾリウム塩を含有させる。



【特許請求の範囲】

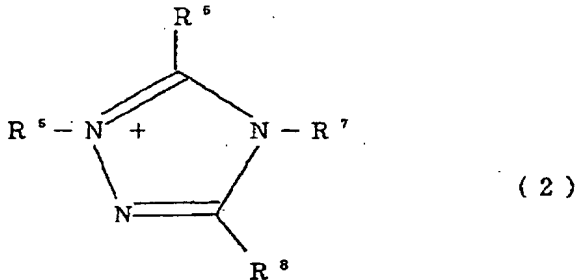
【請求項1】 電解質(A)、非水溶剤(B)、および下記一般式(1)または一般式(2)で示されるトリアゾリウムカチオンを有する化合物(C)を含有することを特徴とする難燃性非水電解液。一般式

【化1】



(式中、R¹およびR⁴は炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。R²およびR³は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。) 一般式

【化2】



(式中、R⁵およびR⁷は炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。R⁶およびR⁸は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。)

【請求項2】 該化合物(C)の含有量が10～99重量%である請求項1記載の難燃性非水電解液。

【請求項3】 該化合物(C)のアニオンが、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化硼酸アニオン、ビストリフルオロメタンスルホンイミドアニオンもしくはトリストリフルオロメタンスルホン酸メチドアニオンである請求項1または2記載の難燃性非水電解液。

【請求項4】 該電解質(A)が、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化硼酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドもしくはリチウムトリストリフルオロメタンスルホン酸メチドである請求項1～3いずれか記載の難燃性非水電解液。

【請求項5】 該非水溶剤(B)が、環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルである請求項1～4いずれか記載の難燃性非水電解液。

【請求項6】 正極、負極および請求項1～5いずれか記載の難燃性非水電解液を有することを特徴とする難燃性非水電解液二次電池。

【請求項7】 正極、負極および請求項1～5いずれか記載の難燃性非水電解液を有する難燃性非水電解液リチ

ウム二次電池。

【請求項8】 負極の活物質が、リチウムまたはリチウムイオンからなる請求項7記載の難燃性非水電解液リチウム二次電池。

【請求項9】 正極の活物質が、リチウムと1種以上の遷移金属との複合酸化物からなる請求項7または8記載の難燃性非水電解液リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、一次電池、あるいは電気二重層コンデンサ等の電気化学素子に用いる新規な難燃性非水電解液に関し、特に二次電池に適した難燃性非水電解液に関する。さらに、この電解液を用いた、たとえば携帯機器等に必用なコードレス電源、電気自動車等の電源に用いられる、充電により再利用可能な難燃性非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いた電池は、高耐電圧、高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性に優れているため、広く民生用電子機器の電源に用いられている。しかし負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池は、その優れた特性にも関わらず、デンドライト状のリチウムの析出のために十分な充放電サイクル寿命が得られず、未だ実用化されていない。そこで金属リチウムをそのまま用いるのではなく、リチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が注目され、活発に開発が行われている。また、それに適した電解液を構成する非水溶媒についても種々検討されている。この非水溶媒には、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の高誘電率溶媒にジエチルカーボネートやジメトキシエタン等の低粘度溶媒を混合したものが代表的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、さらに高エネルギー密度化および高出力密度化が強く要望されており、より一層の難燃化、不燃化等の安全性向上が望まれている。現在使用されている非水溶剤は、比較的低い引火点を有しており、可燃性である。

【0004】このため、難燃性のリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている(特開平184870号公報、特開平8-88023号公報)。しかし、この種の化合物を添加すると、難燃性は付与できるが、電気伝導度が低下し、電解液特性が大幅に劣る。また、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の電池特性も添加前と比べ大幅に劣ってしまう。

【0005】本発明は、上記の問題点を鑑みてなされたもので、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の電池特性を損なうことなく難燃性を有する難燃性非水電解液を提供することを目的とする。さらに、耐電圧、電気伝導度特性に優れ、負荷特性、低温特性に優れ

た難燃性非水電解液を提供することを目的とする。さらに、充放電サイクル特性が優れ、長寿命の難燃性非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、電解質(A)、非水溶剤(B)、およびトリアゾリウムカチオンを有する化合物(C)を含有することを特徴とする難燃性非水電解液である。また本発明の二次電池は、上記の難燃性非水電解液を有することを特徴とする難燃性非水電解液二次電池である。

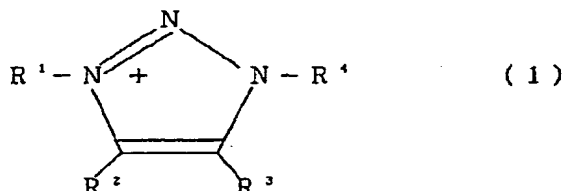
【0007】

【発明の実施の形態】以下、この発明を詳細に記載する。

【0008】本発明の、下記一般式(1)または一般式(2)で示されるトリアゾリウムカチオンを有する化合物(C)は難燃性を有し、電解液に含有させることで、電解液特性を低下させることなく、電解液に難燃性を付与させることができる。一般式

【0009】

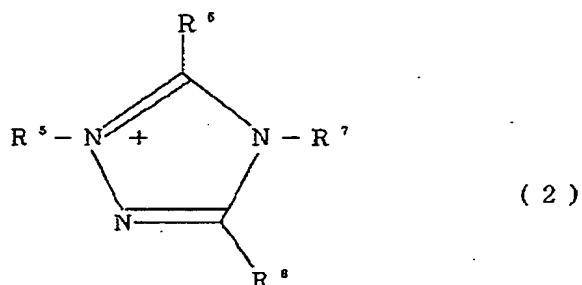
【化3】



【0010】式中、R¹およびR⁴は炭素数が1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、フェニル基またはベンジル基を示す。R²およびR³は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、フェニル基またはベンジル基を示す。一般式

【0011】

【化4】



【0012】式中、R⁵およびR⁷は炭素数が1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、フェニル基またはベンジル基を示す。R⁶およびR⁸は水素原子、炭素数が1~4のアルキル基(メチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、フェニル基またはベンジル基を示す。

【0013】本発明の、トリアゾリウムカチオンを有する化合物(C)の具体例としては、1,3-ジメチル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3-ジエチル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3-ジ-n-プロピル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3-ジ-n-ブチル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3-ジフェニル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3-ジベンジル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3,4-トリメチル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,3,4,5-テトラメチル-1,2,3-トリアゾリウム化合物、1,4-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,4-ジエチル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,4-ジ-n-プロピル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,4-ジ-n-ブチル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,4-ジフェニル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,4-ジベンジル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,3,4-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム化合物、1,3,4,5-テトラメチル-1,2,4-トリアゾリウム化合物等があげられる。これらの化合物(C)は1種類で用いることもまた、2種類以上の混合物として用いることも可能である。

【0014】化合物(C)のアニオンとしては、通常の水電解液に使用されるものであれば特に限定はなく、たとえばハロゲンアニオン(フルオロアニオン、クロロアニオン、ブロモアニオン、ヨードアニオン)、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、6フッ化ヒ酸アニオン、過塩素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビストリフルオロメタンスルホンイルミドアニオン、トリストリフルオロメタンスルホンイルメチドアニオン、有機カルボン酸アニオン(酢酸、フタル酸、マレイン酸、安息香酸等のアニオン)等を使用することができる。これらのうち、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、ビストリフルオロメタンスルホンイルミドアニオンおよびトリストリフルオロメタンスルホンイルメチドアニオンが好ましく、特に、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、ビストリフルオロメタンスルホンイルミドアニオンおよびトリストリフルオロメタンスルホンイルメチドアニオンを用いた場合、特に高い難燃性および充放電特性等の電池性能を示す。

【0015】上記の化合物(C)の含有量は、難燃性を示す範囲であれば特に問題はなく、10~99重量%含有されていることが好ましい。この範囲内であれば、充放電効率、エネルギー密度、出力密度等の電池特性に影響を及ぼすことなく、かつ十分な難燃性を得ることができる。99重量%を超えると電解質の濃度が少ないために二次電池等の電気化学素子として作用しなくなる。

【0016】上記の化合物(C)および電解質(A)の含有量は、化合物(C)/電解液(A)が重量比で60/40~99/1の範囲であることが好ましい。60/40未満のときには電解質(A)が完全に溶解できなくなる。また99/1を超えると電解質の濃度が少ないため二次電池等の電気化学素子として作用しなくなる。

【0017】本発明の電解質(A)としては、通常の非水電解液に使用されるものであれば従来用いられているものと同様でよく、たとえば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩等があげられる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩があげられ、たとえば①4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリストリフルオロメタンスルホンメチド、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩；②過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化リン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩；③ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化リン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩があげられる。

【0018】また、第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラプロピルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラブチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、メチルトリエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム/過塩素酸塩等、もしくはピリジン環、ピロリジン環、モルフォリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリミジン環、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)等の環状または双環状構造を有する第4級アンモニウム塩等があげられる。

【0019】これらの中で、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドおよびリチウムトリストリフルオロメタンスルホンメチドが特に高いイオン伝導度を示し、かつ熱安定性にも優れた電解質であるため好ましい。また、この電解質(A)のアニオン成分は、上記の化合物(C)のアニオン成分と、同一でなくてもよいが、同一であることが好ましい。

【0020】本発明の非水溶剤(B)の種類は特に限定はなく、通常の非水電解液に用いられているものと同様のものが使用でき、たとえば、環状または鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状または鎖状エーテ

ル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物などの化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0021】環状炭酸エステルとしては、たとえばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートがあげられ、鎖状炭酸エステルとしては、たとえばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートがあげられる。

鎖状カルボン酸エステルとしては、たとえば酢酸メチルおよびプロピオン酸メチルがあげられ、また、環状もしくは鎖状エーテルとしては、たとえばテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンがあげられる。ラクトン化合物としては、たとえばγ-ブチロラクトンがあげられ、ニトリル化合物としては、たとえばアセトニトリルがあげられ、アミド化合物としては、たとえばジメチルフォルムアミドがあげられる。これらのうち、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、およびこれらの混合物を用いた場合、高い充放電特性および出力特性等の電池性能を示すため好ましい。

【0022】電解液中の非水溶剤(B)の含有量は、電解液の使用目的や上記化合物(C)および電解質(A)の種類等に応じて適宜選択できるが、通常は1~90重量%であることが好ましい。1重量%未満では電解質(A)の溶解性が低くなる。また90重量%を超えると電解液の難燃性が低下する。電解液中の非水溶剤(B)の含有量は1~90重量%であることが好ましい。1重量%未満では電解質(A)が溶解しない。また90重量%を超えると電解液が難燃性を示さなくなる。この非水溶剤(B)は特に限定はなく、従来用いられているものと同様のものであり、たとえば、環状または鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状または鎖状エーテル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物などの化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0023】本発明の難燃性非水電解液は必要に応じて活性剤等の添加剤を添加することもできる。

【0024】本発明の難燃性非水電解液は、二次電池、一次電池、電気二重層コンデンサ等の電気化学素子に用いることができる。

【0025】本発明の難燃性非水電解液二次電池は、正極、負極と共に、上記組成の電解液を使用するものである。正極は、その活物質として、① LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 x 、 y は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である）、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと1種または2種以上の遷移金属との複合酸化物；② MnO_2 、 V_2O_5 等の遷移金属酸化物；③ MoS_2 、 TiS_2 等の遷移金属硫化物；④ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェン、ポリアセ

チレン、ポリ-p-フェニレン、ポリカルバゾール等の導電性高分子；⑤ジスルフィド化合物のように可逆的に電解重合、解重合する化合物を使用することができる。これらの中で、リチウムと遷移金属との複合酸化物が、電池容量を向上させ、エネルギー密度に優れている点で好ましい。

【0026】このような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤を添加、併用することができる。

【0027】負極は、その活物質として、軽金属または軽金属イオンを使用する。このような軽金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルミニウム等があげられ、同様に軽金属イオンとしてリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アルミニウムイオン等があげられる。この中で特に電池出力やエネルギー密度の点からリチウムおよびリチウムイオンが好ましい。

【0028】負極は前述の負極の活物質そのものあるいは活物質を吸蔵、放出できる材料から構成される。このような負極の構成材料としては、①軽金属そのもの；②軽金属イオンを有する化合物そのもの；③これらの軽金属を含有する合金そのものを用いてもよいし、あるいは④このような軽金属またはそのイオンを吸蔵、放出できる材料を用いてもよい。

【0029】このような負極の構成材料のうち、④のたとえばリチウムまたはそのイオンを吸蔵、放出できる材料としては、たとえば、(1)グラファイト類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、炭素繊維、ガラス状炭素類、熱分解炭素類、活性炭等の炭素質材料；(2)リチウムイオンを吸蔵することにより導電性を示すポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。また、③の軽金属合金としては、たとえばリチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0030】負極の構成材料としては、これら①～④の中で、充放電特性を向上させる点から、④の(1)の炭素質材料を使用するのが好ましい。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0031】本発明の難燃性非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した難燃性非水電解液を含み、また、たとえば、特開昭63-121260号公報、特開昭62-90863号公報、特開平8-306364号

公報、特開昭63-32870号公報、特開平6-60906号公報および「電池技術」[第6巻、129頁(1994発行)]等に記載の正、負極の組み合わせを用いることにより、充放電効率、エネルギー密度、出力密度等の電池特性を損なうことなく難燃性を有し、しかも長寿命である実用性に優れた難燃性非水電解液二次電池とすることができる。なお、本発明の難燃性非水電解液二次電池の形状、形態等は特に限定されるものでなく、円筒形、角形、コイン型、カード型、さらには大型など本発明の範囲内で任意に選択することができる。

【0032】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
 <電解液の調製>化合物(C)として、1, 3-ジメチル-1, 2, 3-トリアゾリウム/4フッ化硼酸塩(DM3TB)、1, 3-ジメチル-1, 2, 3-トリアゾリウム/6フッ化磷塩(DM3TP)、1, 3-ジメチル-1, 2, 3-トリアゾリウム/ビストリフルオロメタンスルホンイミド塩(DM3TTFSI)、1, 3-ジメチル-1, 2, 3-トリアゾリウム/過塩素酸塩(DM3TC)、1, 3-ジメチル-1, 2, 3-トリアゾリウム/トリフルオロメタンスルホン酸塩(DM3TMS)、1, 4-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム/4フッ化硼酸塩(DM4TB)、1, 4-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム/6フッ化磷酸塩(DM4TP)、1, 4-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム/ビストリフルオロメタンスルホンイミド(DM4TTFSI)、1, 4-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム/過塩素酸塩(DM4TC)および1, 4-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム/トリフルオロメタンスルホン酸塩(DM4TMS)を用い、電解質(A)として、4フッ化硼酸リチウム(LiBF₄)、6フッ過磷酸リチウム(LiPF₆)、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド(LiTFSI)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)を用い、非水溶剤(B)としてプロピレンカーボネート(PC)を、表1に記載した割合で配合して本発明の実施例1～10の非水電解液を調製した。また比較例としてLiPF₆とPCのみからなる電解液(比較例1)、LiBF₄とDM3TBのみからなる電解液(比較例2)およびLiBF₄とDM4TBのみからなる電解液(比較例3)を調製した。

【0033】

【表1】

	塩類(C)	電解質(A)	溶媒(B)	(C)含量 (wt%)	(A)含量 (wt%)	(B)含量 (wt%)	備 考
実施例 1	DM3TB	LiBF ₄	PC	7.1	9	2.0	(A)の含有量はすべて1.0mol/kgで一定である。
実施例 2	DM3TP	LiPF ₆	PC	6.5	1.5	2.0	
実施例 3	DM3TTFSI	LiTFSI	PC	5.1	2.9	2.0	
実施例 4	DM3TC	LiClO ₄	PC	6.9	1.1	2.0	
実施例 5	DM3TMS	LiCF ₃ SO ₃	PC	6.4	1.6	2.0	
実施例 6	DM4TB	LiBF ₄	PC	7.1	9	2.0	
実施例 7	DM4TP	LiPF ₆	PC	6.5	1.5	2.0	
実施例 8	DM4TTFSI	LiTFSI	PC	5.1	2.9	2.0	
実施例 9	DM4TC	LiClO ₄	PC	6.9	1.1	2.0	
実施例 10	DM4TMS	LiCF ₃ SO ₃	PC	6.4	1.6	2.0	
比較例 1	—	LiPF ₆	PC	0	1.5	9.0	
比較例 2	DM3TB	LiBF ₄	—	9.1	9	0	
比較例 3	DM4TB	LiBF ₄	—	9.1	9	0	

【0034】＜難燃性の評価＞電解液の入ったビーカーに、幅1.5cm、長さ30cm、厚さ0.04mmに作製したセパレータ用マニラ紙を5分間浸す。マニラ紙から滴る液を拭いた後、5cm間隔においた支持針の上にマニラ紙を刺して水平に固定する。無風状態の中でマニラ紙の一端をライターで着火し自然消火するのを待つ。その燃焼長(cm)および燃焼速度(cm/sec)を各々3回測定し平均値を求めた。結果を表2に示す。

【0035】＜電解液の耐電圧および電気伝導度の評価＞実施例1～10、および比較例1～3の電解液の耐電

圧および電気伝導度を測定した。耐電圧の測定は、作用極にグラッシーカーボン、参照極にリチウム金属および対極に白金を用いた3極式耐電圧測定セルに上記電解液を入れ、ポテンシオスタットで10mV/secで走引し、リチウム金属の電位を基準にして酸化分解電流が0.1mA以上流れない上限電圧を耐電圧とした。また、電気伝導度は交流インピーダンスメータを用い、10kHzで25℃と-20℃で測定した。結果を表2に示した。

【0036】

【表2】

	燃焼長(cm)	燃焼速度 (cm/sec)	耐電圧(V)	電気伝導度(nS/cm)	
				25℃	-20℃
実施例 1	0.2(◎)	0.1	7.2	10.0	2.3
実施例 2	0.6(◎)	0.2	6.9	9.9	2.4
実施例 3	1.1(◎)	0.3	7.2	9.6	2.0
実施例 4	7.8(○)	0.8	6.7	9.1	1.6
実施例 5	5.6(○)	0.5	6.7	9.1	1.3
実施例 6	0.2(◎)	0.1	7.2	10.1	2.3
実施例 7	0.5(◎)	0.2	7.0	10.0	2.4
実施例 8	1.0(◎)	0.3	7.2	9.6	1.9
実施例 9	8.0(○)	0.8	6.7	9.0	1.5
実施例 10	5.5(○)	0.5	6.7	9.0	1.3
比較例 1	30.0(×)	1.5	6.4	6.0	0.9
比較例 2	0.2(◎)	0.1	7.2	9.5	<0.01
比較例 3	0.2(◎)	0.1	7.2	9.6	<0.01

【0037】表2からも明らかなように、本発明の実施例1～10の電解液はいずれも優れた難燃性および高い耐電圧と高い電気伝導性を示した。これらの中でも、電

解質アニオンとして4フッ化硼酸アニオン、6フッ化硼酸アニオンおよびビストリフルオロメタンスルホニルミドアニオンを用いた系(実施例1～3および実施例6

～8) が特に難燃性に優れていることがわかる。また、非水溶剤を含んだ実施例1～10の電解液は、非水溶剤を含まない比較例2および比較例3と比べ、特に低温での電気伝導性に優れていることがわかる。

【0038】＜二次電池の作成＞図1に示すようなコイン型非水電解液リチウム二次電池を作成した。図1において、1はグラファイト、2は正極活物質成型体、3は多孔質セパレータ、4は負極缶、5は正極缶、6はガスケットである。図1に示す非水電解液リチウム二次電池を以下の手順で作成した。LiCoO₂に導電剤としてアセチレンブラックおよび結着剤としてポリフッ化ビニリデン粉末を混合して加圧成型して作製した正極活物質成型体2をステンレス製正極缶5の底面に置いたニッケル製ネット上に圧着した。次に前記成型体上にポリプロピレン製多孔質セパレーター3を載置した後、実施例1の組成の難燃性非水電解液を注入し、ガスケット6を挿入した。その後グラファイト1を密着させたステンレス製負極缶4をポリプロピレン製多孔質セパレーター3上に載置し、正極缶5の開口端部分を内方へ折曲し封口部分をガラスハーメチックシールして図1に示す実施例11の難燃性非水電解液リチウム二次電池を作成した。

【0039】実施例2、実施例3および実施例6の組成の難燃性非水電解液を用いる以外は実施例11と同様に操作して、図1と同じ構成の実施例12、実施例13および実施例14の難燃性非水リチウム二次電池を作成した。

【0040】比較例として上記難燃性非水電解液の代わりに、比較例1～3で用いた電解液を用いる以外は実施例6と同様に操作して、図1と同じ構成の比較例4～6の非水電解液リチウム二次電池を作成した。

【0041】＜電池特性評価＞以上のようにして作成した非水電解液リチウム二次電池に対し、以下のように充放電特性を比較した。上限電圧を4.2Vに設定して1mAで10時間定電流、定電圧充電し、続いて1mAの低電流で終止電圧3.0Vまで放電し、これを充放電の

1サイクルとしてこのような充放電を所定サイクル数繰り返した。図2は、そのときの充放電効率をサイクル数に対してプロットしたものである。図2に示す通り、実施例11～14は比較例4～6に対し良好な充放電を示し、優れた充放電特性を示すことがわかる。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、電解質と非水溶剤からなる二次電池用非水電解液において、さらに、トリアゾリウムカチオンを有する化合物を含有することで、優れた難燃性を有し、高い耐電圧と低温での電気伝導度特性にも優れた難燃性非水電解液を提供することができる。また、本発明によれば、このような難燃性非水電解液を用いることにより、充放電特性に優れた難燃性非水電解液二次電池を提供することができ、その工業価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で作成したリチウム二次電池の半断面図である。

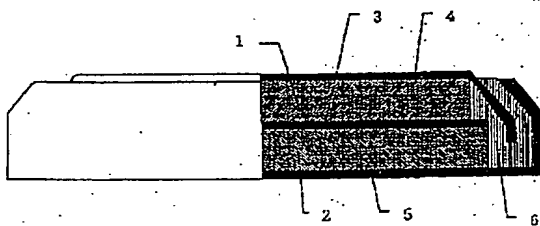
【図2】各種非水電解液をもちいて作成したリチウム電池の充放電特性の比較を示す図である。

【符号の説明】

- 1 グラファイト
- 2 正極活物質成型体
- 3 多孔質セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 ガスケット

- 実施例11のサイクル数と充放電効率測定値
- △ 実施例12のサイクル数と充放電効率測定値
- 実施例13のサイクル数と充放電効率測定値
- 実施例14のサイクル数と充放電効率測定値
- × 比較例4のサイクル数と充放電効率測定値
- ◇ 比較例5のサイクル数と充放電効率測定値
- 比較例6のサイクル数と充放電効率測定値

【図1】



【図2】

